

【書類名】 特許願

【整理番号】 01774

【提出日】 平成12年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12 358  
H01G 4/12 364  
C04B 35/46  
H01B 3/12

【発明の名称】 誘電体磁器組成物の製造方法と誘電体層含有電子部品の製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 野村 武史

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

    【氏名】 佐藤 茂樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097180

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 前田 均

【代理人】

    【識別番号】 100099900

    【弁理士】

【氏名又は名称】 西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体磁器組成物の製造方法と誘電体層含有電子部品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式  $Ba_m TiO_{2+n}$  で表され、前記組成式中の  $m$  が  $0.995 \leq m \leq 1.010$  であり、 $n$  が  $0.995 \leq n \leq 1.010$  であり、 $Ba$  と  $Ti$  との比が  $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$  である主成分と、

$MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$  および  $Cr_2O_3$  から選択される少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、

$SiO_2$ 、 $MO$ （ただし、 $M$  は、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$  および  $Mg$  から選ばれる少なくとも 1 種の元素）、 $Li_2O$  および  $B_2O_3$  から選ばれる少なくとも 1 種を含む第 2 副成分と、

$V_2O_5$ 、 $MoO_3$  および  $WO_3$  から選択される少なくとも 1 種を含む第 3 副成分と、

$R$  の酸化物（ただし、 $R$  は  $Y$ 、 $Dy$ 、 $Tb$ 、 $Gd$  および  $Ho$  から選択される少なくとも一種）を含む第 4 副成分と、を少なくとも有し、

前記主成分 100 モルに対する各副成分の比率が、

第 1 副成分：0.1～3 モル、

第 2 副成分：2～12 モル、

第 3 副成分：0.01～3 モル、

第 4 副成分：0.1～10.0 モル（ただし、第 4 副成分のモル数は、 $R$  単独での比率である）である誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記主成分と、前記第 2 副成分を除いたその他の副成分のうちの少なくとも一部とを混合し、仮焼前粉体を準備する工程と、

前記仮焼前粉体を仮焼きして仮焼済粉体を準備する工程と、

前記仮焼済粉体に、前記第 2 副成分を少なくとも混合し、前記主成分に対する各副成分のモル比が前記の比率である誘電体磁器組成物を得る工程と、

を有する誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 2】  $MnO$  を含む第 5 副成分をさらに含み、前記主成分 100 モ

ルに対する第 5 副成分の比率が、0.05～1.0 モルである誘電体磁器組成物を  
得ることを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 3】 前記主成分 100 モルに対する前記第 3 副成分のモル比が 0.01～0.1 モルである誘電体磁器組成物を得ることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 4】 前記仮焼前粉体中に含まれる成分のモル比：(Ba + 第 1 副成分の金属元素) / (Ti + 第 4 副成分の金属元素) が 1 未満、または (Ba + 第 4 副成分の金属元素) / (Ti + 第 1 副成分の金属元素) が 1 を超えるように、前記仮焼前粉体を準備し、仮焼を行うことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 5】 前記仮焼前粉体を準備する際には、仮焼前粉体には、第 1 副成分を必ず含ませることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 6】 前記仮焼前粉体を、500℃以上 1200℃未満の温度で仮焼きすることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 7】 前記仮焼きを複数回行うことを特徴とする請求項 6 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 8】 前記主成分の平均粒径が 0.1～0.7 μm である請求項 1～7 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 9】 前記仮焼済粉体を、誘電体材料の全体を 100 重量%として、70 重量%以上用いることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかの方法により得られた誘電体磁器組成物を用いて、誘電体層を形成することを特徴とする誘電体層含有電子部品の製造方法。

【請求項 11】 Ni または Ni 合金からなる内部電極と誘電体層とを交互に積層してなる積層型セラミックコンデンサであって、前記誘電体層が、BaTiO<sub>3</sub> : 100 モル、MgO または CaO の少なくとも 1 種 : 0.1～3 モル

、 $\text{MnO}$ ：0.05～1.0モル、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ：0.1～5モル、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ：0.01～3モル、 $\text{Ba}_a\text{Ca}_{1-a}\text{SiO}_3$ （ $a$ は0～1の数である）：2～12モルをこのモル比で含む積層型セラミックコンデンサの製造方法において、

$\text{BaTiO}_3$  と、 $\text{MgO}$ または $\text{CaO}$ または熱処理によって $\text{MgO}$ または $\text{CaO}$ になる化合物の少なくとも1種を予め混合し、 $900^\circ\text{C}$ ～ $1300^\circ\text{C}$ で仮焼きした材料を、誘電体材料全体に対して70重量%以上用いることを特徴とする積層型セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項12】  $\text{Ni}$ または $\text{Ni}$ 合金からなる内部電極と誘電体層とを交互に積層してなる積層型セラミックコンデンサであって、誘電体層が、 $\text{BaTiO}_3$ ：100モル、 $\text{MgO}$ または $\text{CaO}$ の少なくとも1種：0.1～3モル、 $\text{MnO}$ ：0.05～1.0モル、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ：0.1～5モル、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ：0.01～3モル、 $\text{Ba}_a\text{Ca}_{1-a}\text{SiO}_3$ （ $a$ は0～1の数である）：2～12モルをこのモル比で含む積層型セラミックコンデンサの製造方法において、

$\text{BaTiO}_3$  と、 $\text{MgO}$ または $\text{CaO}$ または熱処理によって $\text{MgO}$ または $\text{CaO}$ になる化合物の少なくとも1種と、 $\text{MnO}$ または熱処理によって $\text{MnO}$ になる化合物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  または熱処理によって $\text{Y}_2\text{O}_3$  になる化合物、および $\text{V}_2\text{O}_5$  または熱処理によって $\text{V}_2\text{O}_5$  になる化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを予め混合し、 $900^\circ\text{C}$ ～ $1300^\circ\text{C}$ で仮焼きした材料を、誘電体材料全体に対して70重量%以上用いることを特徴とする積層型セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項13】  $\text{BaTiO}_3$  の平均粒径が0.2～0.7 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項11または12に記載の積層型セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体磁器組成物の製造方法と、積層型セラミックコンデンサなど

の誘電体層含有電子部品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

積層型セラミックコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、電気機器および電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型且つ高性能化に伴い、積層型セラミックコンデンサに対する更なる小型化、大容量化、低価格化、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】

積層型セラミックコンデンサは、通常、内部電極のペーストと誘電体のスラリー（ペースト）とを、シート法や印刷法等により積層し、焼成して製造される。かかる内部電極には、一般に、PdやPd合金が用いられてきたが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金が使用されつつある。ところで、内部電極をNiやNi合金で形成する場合は、大気中で焼成を行うと電極が酸化してしまうという問題がある。このため、一般に、脱バインダ後は、NiとNiOの平衡酸素分圧よりも低い酸素分圧で焼成し、その後熱処理により誘電体層を再酸化させている（特開平03-133116号公報、特許第2787746号）。

【0004】

しかしながら、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が小さくなってしまう。そこで、還元性雰囲気中で焼成しても還元されない耐還元性の誘電体材料が提案されている（I. Burn, et al., "High Resistivity BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Sintered in CO-CO<sub>2</sub> Atmospheres" J. Mater. Sci., 10, 633 (1975); Y. Sakabe, et al., "High-Dielectric Constant Ceramics for Base Metal Monolithic Capacitors" pn. J. Appl. Phys., 20 Suppl. 20-4, 147 (1981)）。

【0005】

しかしながら、これらの耐還元性の誘電体材料を用いた積層型セラミックコンデンサは、絶縁抵抗（IR）の高温加速寿命が短く、信頼性が低いという問題がある。また、誘電体の比誘電率が経時的に低下するという問題があり、直流電界下で特に顕著である。積層型セラミックコンデンサを、小型且つ大容量化するために誘電体層の厚みを薄くすると、直流電圧を印加したときの誘電体層にかかる電界強度が大きくなる。このために、比誘電率の経時変化が著しく大きくなってしまう。

## 【 0 0 0 6 】

ところで、E I A規格に定められたX 7 R特性と呼ばれる規格では、容量の変化率が $-55^{\circ}\text{C}$ から $125^{\circ}\text{C}$ の間で $\pm 15\%$ 以内（基準温度 $25^{\circ}\text{C}$ ）と定められている。X 7 R特性を満足する誘電体材料としては、例えば特開昭61-36170号公報に示される $\text{BaTiO}_3 + \text{SrTiO}_3 + \text{MnO}$ 系の組成が知られている。しかしながら、この組成は、直流電界下における容量の経時変化が大きく、例えば $40^{\circ}\text{C}$ で50Vの直流電界を1000時間印加すると、容量の変化率が $-10\sim -30\%$ 程度となってしまう、X 7 R特性を満足することができなくなる。

## 【 0 0 0 7 】

また、容量の温度特性であるB特性（E I A J規格）と呼ばれる規格では、 $-25\sim 85^{\circ}\text{C}$ の間で $\pm 10\%$ 以内（基準温度 $20^{\circ}\text{C}$ ）と定められている。

## 【 0 0 0 8 】

また、この他、耐還元性の誘電体磁器組成物としては、特開昭57-71866号公報に開示されている $\text{BaTiO}_3 + \text{MnO} + \text{MgO}$ 、特開昭61-250905号公報に開示されている $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})_a\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2 + \alpha((1-z)\text{MnO} + z\text{CoO}) + \beta((1-t)\text{A}_2\text{O}_5 + t\text{L}_2\text{O}_3) + w\text{SiO}_2$ （ただし、 $\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}$ ； $\text{L} = \text{Y}$ または希土類元素）、特開平2-83256号公報に開示されている $\text{Ba}_a\text{Ca}_{a_1-a}\text{SiO}_3$ を添加したチタン酸バリウム等が挙げられる。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、これらのいずれの誘電体磁器組成物も、誘電体層厚みが、たと

例えば  $4\ \mu\text{m}$  以下という超薄層の場合には、容量の温度特性、直流電界下での容量の経時変化、絶縁抵抗の加速寿命、直流バイアス下の容量低下等の特性のすべてを満足することは非常に難しい。例えば、特開昭 6 1 - 2 5 0 9 0 5 号公報および特開平 2 - 8 3 2 号公報にそれぞれ開示されているものでは、絶縁抵抗の加速寿命が短いとか直流バイアス下の容量低下が大きいという問題を生じる。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情からなされたものであり、本発明の目的は、誘電体層厚みが超薄層の場合においても、容量の温度特性である X 7 R 特性（E I A 規格）および B 特性（E I A J 規格）をいずれも満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗の加速寿命が長く、また、直流バイアス下の容量低下が小さい積層型セラミックコンデンサなどの誘電体層含有電子部品を得るための製造方法を提供することである。また、本発明は、このように優れた特性を持つ積層型セラミックコンデンサなどの誘電体層含有電子部品の誘電体層として好適に用いられる誘電体磁器組成物を製造するための方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の第 1 の観点に係る誘電体磁器組成物の製造方法は、

組成式  $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+n}$  で表され、前記組成式中の  $m$  が  $0.995 \leq m \leq 1.010$  であり、 $n$  が  $0.995 \leq n \leq 1.010$  であり、Ba と Ti との比が  $0.995 \leq \text{Ba}/\text{Ti} \leq 1.010$  である主成分と、

$\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から選択される少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{MO}$ （ただし、M は、Ba、Ca、Sr および Mg から選ばれる少なくとも 1 種の元素）、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{B}_2\text{O}_3$  から選ばれる少なくとも 1 種で表される組成を有する第 2 副成分と、

$\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  および  $\text{WO}_3$  から選択される少なくとも 1 種を含



む第 3 副成分と、

R の酸化物（ただし、R は Y、D y、T b、G d および H o から選択される少なくとも一種）を含む第 4 副成分と、を少なくとも有し、

前記主成分 1 0 0 モルに対する各副成分の比率が、

第 1 副成分：0. 1 ～ 3 モル、

第 2 副成分：2 ～ 1 2 モル、

第 3 副成分：0. 0 1 ～ 3 モル、

第 4 副成分：0. 1 ～ 1 0. 0 モル（ただし、第 4 副成分のモル数は、R 単独での比率である）である誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記主成分と、前記第 2 副成分を除いたその他の副成分のうちの少なくとも一部とを混合し、仮焼前粉体を準備する工程と、

前記仮焼前粉体を仮焼きして仮焼済粉体を準備する工程と、

前記仮焼済粉体に、前記第 2 副成分を少なくとも混合し、前記主成分に対する各副成分のモル比が前記の比率である誘電体磁器組成物を得る工程と、

を有する。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の方法において、M n O を含む第 5 副成分をさらに含み、前記主成分 1 0 0 モルに対する第 5 副成分の比率が、0. 0 5 ～ 1. 0 モルである誘電体磁器組成物を得ることが好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

好ましくは、前記主成分 1 0 0 モルに対する前記第 3 副成分のモル比が、0. 0 1 ～ 0. 1 モル、さらに好ましくは 0. 0 1 以上 0. 1 未満である誘電体磁器組成物を得る。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明において、より好ましくは、前記第 2 副成分が、 $(B a, C a)_x S i O_{2+x}$ （ただし、 $x = 0. 7 \sim 1. 2$ ）で表されるものである。第 2 副成分は、焼結助剤として機能すると考えられる。

前記第 2 副成分が  $(B a, C a)_x S i O_{2+x}$ （ただし、 $x = 0. 7 \sim 1. 2$ ）で表される組成を有するものである場合には、該第 2 副成分中の B a と

Ca との比率は任意であり、一方のみを含有するものでも良い。

【0015】

なお、本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。また、誘電体磁器組成物の原料粉末としては、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。

本発明では、前記主成分の平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは0.1～0.7  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.2～0.7  $\mu\text{m}$ である。

【0016】

本発明では、前記仮焼前粉体中に含まれる成分のモル比：(Ba + 第1副成分の金属元素) / (Ti + 第4副成分の金属元素) が1未満、または (Ba + 第4副成分の金属元素) / (Ti + 第1副成分の金属元素) が1を超えるように、前記仮焼前粉体を準備し、仮焼を行うことが好ましい。

【0017】

本発明では、前記仮焼前粉体を準備する際には、仮焼前粉体には、第1副成分を必ず含ませることが好ましい。

【0018】

本発明では、仮焼前粉体中に、第4副成分の原料が含まれている場合には、仮焼温度は、好ましくは500℃以上1200℃未満であり、さらに好ましくは600～900℃である。また、仮焼前粉体中に、第4副成分の原料が含まれていない場合には、仮焼温度は、好ましくは600～1300℃、さらに好ましくは900～1300℃、特に好ましくは1000～1200℃である。

なお、仮焼きは、複数回行って良い。

【0019】

前記仮焼済粉体には、前記第2副成分を少なくとも混合させれば良く、必要に

応じて、主成分、第1副成分、第3副成分、第4副成分および第5副成分のうちの一つ以上をさらに混合し、最終的に得られる誘電体磁器組成物の組成が上記範囲となればよい。

# 【 0 0 2 0 】

また、本発明の第2の観点では、

Ni または Ni 合金からなる内部電極と誘電体層とを交互に積層してなる積層型セラミックコンデンサであって、誘電体層が、 $\text{BaTiO}_3$  : 100モル、 $\text{MgO}$  または  $\text{CaO}$  の少なくとも1種 : 0.1~3モル、 $\text{MnO}$  : 0.05~1.0モル、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 0.1~5モル、 $\text{V}_2\text{O}_5$  : 0.01~3モル、 $\text{Ba}_a\text{Ca}_{1-a}\text{SiO}_3$  (aは0~1の数である) : 2~12モルをこのモル比で含む積層型セラミックコンデンサの製造方法において、

$\text{BaTiO}_3$  と、 $\text{MgO}$  または  $\text{CaO}$  または熱処理によって  $\text{MgO}$  または  $\text{CaO}$  になる化合物の少なくとも1種を予め混合し、 $900^\circ\text{C}$ ~ $1300^\circ\text{C}$  で仮焼きした材料を、誘電体材料全体に対して70重量%以上用いることを特徴とする積層型セラミックコンデンサが提供される。

# 【 0 0 2 1 】

また、本発明の第3の観点では、

Ni または Ni 合金からなる内部電極と誘電体層とを交互に積層してなる積層型セラミックコンデンサであって、誘電体層が、 $\text{BaTiO}_3$  : 100モル、 $\text{MgO}$  または  $\text{CaO}$  の少なくとも1種 : 0.1~3モル、 $\text{MnO}$  : 0.05~1.0モル、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  : 0.1~5モル、 $\text{V}_2\text{O}_5$  : 0.01~3モル、 $\text{Ba}_a\text{Ca}_{1-a}\text{SiO}_3$  (aは0~1の数である) : 2~12モルをこのモル比で含む積層型セラミックコンデンサの製造方法において、

$\text{BaTiO}_3$  と、 $\text{MgO}$  または  $\text{CaO}$  または熱処理によって  $\text{MgO}$  または  $\text{CaO}$  になる化合物の少なくとも1種と、 $\text{MnO}$  または熱処理によって  $\text{MnO}$  になる化合物、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  または熱処理によって  $\text{Y}_2\text{O}_3$  になる化合物、および  $\text{V}_2\text{O}_5$  または熱処理によって  $\text{V}_2\text{O}_5$  になる化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを予め混合し、 $900^\circ\text{C}$ ~ $1300^\circ\text{C}$  で仮焼きした材料を、誘電体材料全体に対して70重量%以上用いることを特徴とする積層型セ

ラミックコンデンサが提供される。

【0022】

本発明の第2および第3の観点において、前記 $\text{BaTiO}_3$  : 100モルに対する $\text{V}_2\text{O}_5$ のモル比が、好ましくは0.01~0.1モル、さらに好ましくは0.01以上0.1未満である。また、本発明の第2および第3の観点において、 $\text{BaTiO}_3$ の平均粒径が0.2~0.7 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、本発明の第2および第3の観点では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ のモル数は、Y単独でのモル数ではなく、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ のモル数である。

【0023】

【作用】

従来の誘電体磁器組成物の製造方法では、 $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+n}$ と添加物とを一度に混合し、誘電体磁器組成物の混合粉末、または誘電体ペーストを作製している。しかしながら、従来の方法では、焼成後の誘電体磁器組成物中に、添加物（第1~第5副成分）などの偏析が生じ、各結晶間の組成のバラツキが生じてしまう。このような偏析により、誘電体の誘電率および絶縁抵抗が悪化する。

【0024】

本発明によれば、第2副成分を除いて、主成分と、第1副成分、第3副成分、第4副成分および第5副成分のうちの少なくとも一つとを混合して仮焼することで、各結晶粒子同士の組成バラツキを抑制することができ、その結果、偏析相の析出を抑制すると共に、偏析相の大きさを制御することができる。したがって、本発明によれば、X7R特性およびB特性の双方を満足しつつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗の加速寿命が長く、直流電界下での容量低下が小さい、信頼性に優れた積層型セラミックコンデンサなどの誘電体層含有電子部品に好適に用いられる誘電体磁器組成物を製造することができる。このことは、本発明者等により初めて見出された。

【0025】

また、本発明に係る製造方法で得られた誘電体磁器組成物は、蒸発飛散するようなPb, Bi, Znのような元素を含有しないため、還元雰囲気でも焼成可能である。このため、内部電極としてNiおよびNi合金などの卑金属を使用する

ことが可能となり、低コスト化が可能となる。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に係る製造方法で得られた誘電体磁器組成物は、還元雰囲気下での焼成においても、X 7 R 特性および B 特性を満足し、直流電界印加による容量エージング特性、絶縁抵抗の劣化が小さく、信頼性にも優れている。このため、本発明の方法は、積層コンデンサの薄層化に伴う高温領域の温度変化率の悪化を抑制する手法としても効果が期待できる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明に係る製造方法で得られた誘電体磁器組成物は、P b, B i などの物質を含有しないため、使用後の廃棄、処分などによる環境への悪影響が小さい製品を提供できる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明に係る製造方法では、添加物が析出して形成された異相が少ない均一な組織の誘電体磁器組成物を実現することができ、誘電体磁器組成物の誘電率、絶縁抵抗を改善できる。また、本発明に係る製造方法では、偶発的に生じてしまう構造的な欠陥を防止できるために、高い信頼性を有する積層型セラミックコンデンサを提供できる。

【 0 0 2 9 】

また、添加物組成を変更することなく異相析出を抑制できるために、容量温度特性が X 7 R 特性および B 特性を満足する積層型セラミックコンデンサなどの誘電体層含有電子部品を容易に製造することができる。

【 0 0 3 0 】

特に本発明において、主成分 1 0 0 モルに対する第 3 副成分の比率を、好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 1 モル、さらに好ましくは 0. 0 1 以上 0. 1 未満とすることで、絶縁抵抗 ( I R )、C R 積 ( 誘電率と絶縁抵抗との積 )、破壊電圧 ( V B ) 特性、直流バイアス下の容量低下耐性 ( D C - B i a s 特性 ) が向上する。

【 0 0 3 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図 1 は本発明の 1 実施形態に係る積層型セラミックコンデンサの断面図である。

【 0 0 3 2 】

#### 積層型セラミックコンデンサ

本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法について説明する前に、まず、積層型セラミックコンデンサについて説明する。

図 1 に示すように、本発明の一実施形態に係る積層型セラミックコンデンサ 1 は、誘電体層 2 と内部電極層 3 とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体 10 を有する。このコンデンサ素子本体 10 の両端部には、素子本体 10 の内部で交互に配置された内部電極層 3 と各々導通する一対の外部電極 4 が形成してある。コンデンサ素子本体 10 の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(0.6～5.6mm、好ましくは0.6～3.2mm)×(0.3～5.0mm、好ましくは0.3～1.6mm)×(0.3～1.9mm、好ましくは0.3～1.6mm)程度である。

【 0 0 3 3 】

内部電極層 3 は、各端面がコンデンサ素子本体 10 の対向する 2 端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極 4 は、コンデンサ素子本体 10 の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層 3 の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【 0 0 3 4 】

#### 誘電体層 2

誘電体層 2 は、本発明の製造方法により得られる誘電体磁器組成物を含有する。  
本発明の製造方法により得られる誘電体磁器組成物は、

組成式  $Ba_m TiO_{2+n}$  で表され、前記組成式中の  $m$  が  $0.995 \leq m \leq 1.010$  であり、 $n$  が  $0.995 \leq n \leq 1.010$  であり、 $Ba$  と  $Ti$  との比が  $0.995 \leq Ba/Ti \leq 1.010$  である主成分と、

$MgO$ 、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$  および  $Cr_2O_3$  から選択される少なくとも 1 種を含む第 1 副成分と、

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{MO}$ （ただし、 $\text{M}$ は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ および $\text{Mg}$ から選ばれる少なくとも1種の元素）、 $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも1種で表される第2副成分と、

$\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  および  $\text{WO}_3$  から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、

$\text{R}$ の酸化物（ただし、 $\text{R}$ は $\text{Y}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}$ および $\text{Ho}$ から選択される少なくとも一種）を含む第4副成分とを少なくとも有する誘電体磁器組成物で構成してある。

#### 【0035】

前記主成分に対する上記各副成分の比率は、前記主成分100モルに対し、

第1副成分：0.1～3モル、

第2副成分：2～12モル、

第3副成分：0.01～3モル、

第4副成分：0.1～10.0モルであり、

好ましくは、

第1副成分：0.5～2.5モル、

第2副成分：2.0～5.0モル、

第3副成分：0.01～0.1モル（0.01以上0.1モル未満）

第4副成分：0.5～5.0モルである。

#### 【0036】

なお、第4副成分の上記比率は、 $\text{R}$ 酸化物のモル比ではなく、 $\text{R}$ 単独のモル比である。すなわち、例えば第4副成分として $\text{Y}$ の酸化物を用いた場合、第4副成分の比率が1モルであることは、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の比率が1モルなのではなく、 $\text{Y}$ の比率が1モルであることを意味する。

#### 【0037】

本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。また、誘電体磁器組成物

の原料粉末としては、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。

## 【 0 0 3 8 】

上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。

第 1 副成分 ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の含有量が少なすぎると、直流バイアス下の容量低下に対する抑制効果が不十分になる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、誘電率の低下が著しくなる傾向にあり、且つ絶縁抵抗の加速寿命が短くなる傾向にある。なお、第 1 副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

## 【 0 0 3 9 】

第 2 副成分の含有量が少なすぎると、焼結性が悪く、絶縁抵抗の加速寿命が短く、容量の温度特性が X 7 R 特性の規格を満足しにくくなる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、誘電率が低く、容量が低下すると共に、絶縁抵抗の加速寿命も短くなる。

## 【 0 0 4 0 】

第 2 副成分は主として焼結助剤として作用するが、誘電体層を薄層化する際の初期絶縁抵抗の不良率を改善する効果をも有する。

好ましくは、前記第 2 副成分が、 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$  (ただし、 $x = 0.7 \sim 1.2$ ) で表されるものである。第 2 副成分のより好ましい態様としての  $[(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}]$  中の  $\text{BaO}$  および  $\text{CaO}$  は第 1 副成分にも含まれるが、複合酸化物である  $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$  は融点が低いため主成分に対する反応性が良好なので、本発明では  $\text{BaO}$  および／または  $\text{CaO}$  を上記複合酸化物としても添加することが好ましい。第 2 副成分のより好ましい態様としての  $(\text{Ba}, \text{Ca})_x \text{SiO}_{2+x}$  における  $x$  は、好ましくは  $0.7 \sim 1.2$  であり、より好ましくは  $0.8 \sim 1.1$  である。 $x$  が小さすぎると、すなわち  $\text{SiO}_2$  が多すぎると、主成分の  $\text{BaTiO}_3$  と反応して誘電体特性を悪化させてしまう。一方、 $x$  が大きすぎると、融点が高くなっ



て焼結性を悪化させるため、好ましくない。なお、BaとCaとの比率は任意であり、一方だけを含有するものであってもよい。

## 【0041】

第3副成分 ( $V_2O_5$  ,  $MoO_3$  および  $WO_3$  ) の含有量が少なすぎると、直流電界下でのIR寿命が低下すると共に、容量の温度特性がX7R特性の規格を満足しにくくなる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、初期の絶縁抵抗が低くなる傾向にあると共に、CR積も低下する傾向にある。なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

## 【0042】

第4副成分 (R酸化物) の含有量が少なすぎると、絶縁抵抗の加速寿命が短くなる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、焼結性が悪化する傾向にある。これらの中でも、X7R特性を満足させる観点からは、第4副成分の中でも、Y酸化物、Dy酸化物、およびHo酸化物が好ましい。特に、特性改善効果が高く、しかも安価であることから、Y酸化物が好ましい。

## 【0043】

本発明の誘電体磁器組成物には、必要に応じ、第5副成分として、MnOが含有されていてもよい。この第5副成分は、焼結を促進する効果と、誘電損失 ( $\tan \delta$ ) を小さくする効果とを示す。このような効果を十分に得るためには、前記主成分100モルに対する第5副成分の比率が0.05モル以上であることが好ましい。ただし、第5副成分の含有量が多すぎると容量温度特性に悪影響を与えるので、好ましくは1.0モル以下とする。

## 【0044】

また、本発明の誘電体磁器組成物中には、上記各酸化物のほか、 $Al_2O_3$  が含まれていてもよい。 $Al_2O_3$  は容量温度特性にあまり影響を与えず、焼結性、絶縁抵抗および絶縁抵抗の加速寿命 (IR寿命) を改善する効果を示す。ただし、 $Al_2O_3$  の含有量が多すぎると焼結性が悪化してIRが低くなるため、 $Al_2O_3$  は、好ましくは、主成分100モルに対して1モル以下、さらに好ましくは、誘電体磁器組成物全体の1モル以下である。

## 【0045】

なお、S r、Z rおよびS nの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成する主成分中のB aまたはT iを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125℃以上での容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含む $B a_m T i O_{2+n}$  [例えば $(B a, S r) T i O_3$ ]を主成分として用いないことが好ましい。ただし、不純物として含有されるレベル（誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下）であれば、特に問題はない。

## 【0046】

本発明の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに応じて例えば0.1～3.0μm、好ましくは0.1～0.7μmの範囲から適宜決定すればよい。容量温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化する傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合に、具体的には、平均結晶粒径が0.1～0.5μmである場合に特に有効である。また、平均結晶粒径を小さくすれば、I R寿命が長くなり、また、直流電界下での容量の経時変化が少なくなるため、この点からも平均結晶粒径は上記のように小さいことが好ましい。

## 【0047】

本発明の誘電体層2は、グレインと粒界と粒界相とで構成されている。また、いわゆるコア-シェル構造を有する組成物で構成されていても良い。

## 【0048】

本発明の誘電体磁器組成物から構成される誘電体層の厚さや層数などの諸条件は、目的や用途に応じて適宜決定すれば良い。たとえば誘電体層の厚さは、一層あたり、通常、50μm以下、特に10μm以下である。厚さの下限は、通常、1μm程度である。本発明の誘電体磁器組成物は、このような薄層化した誘電体層を有する積層型セラミックコンデンサの容量温度特性の改善に有効である。なお、誘電体層の積層数は、通常、2～400、好ましくは10～400程度とする。

## 【0049】

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層型セラミックコンデンサは、特に－5

5℃～+125℃の環境下で使用される機器用電子部品として用いて好適である。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIA規格のX7R特性（-55～125℃、 $\Delta C = \pm 15\%$ 以内）を満足し、同時に、EIAJ規格のB特性[-25～85℃で容量変化率 $\pm 10\%$ 以内（基準温度20℃）]も満足することが可能である。

#### 【0050】

積層型セラミックコンデンサでは、誘電体層に、通常、 $0.02\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上、特に $0.2\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上、さらには $0.5\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上、一般に $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 程度以下の交流電界と、これに重畳して $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 以下の直流電界とが加えられるが、このような電界が加わっても、容量の温度特性は極めて安定である。

#### 【0051】

##### 内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。

なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、 $0.5 \sim 5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 2.5\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 2\ \mu\text{m}$ 程度である。

#### 【0052】

##### 外部電極4

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi, Cuや、これらの合金を用いることができる。

外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、 $10 \sim 100\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

#### 【0053】

積層型セラミックコンデンサの製造方法

本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法を用いて製造される積層型セラミックコンデンサは、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

## 【 0 0 5 4 】

まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末を準備する。誘電体磁器組成物粉末中の  $BaTiO_3$  の粉末としては、通常、原料を混合、仮焼き、粉碎した、いわゆる固相法により得られる粉体だけでなく、蓚酸塩法や水熱合成法などのいわゆる液相法により得られる粉体であってもよい。

## 【 0 0 5 5 】

本発明では、前述した組成の誘電体磁器組成物粉末を得る前に、仮焼きを行う。すなわち、第2副成分（たとえば  $(Ba, Ca)_x SiO_{2+x}$ ）を除いて、主成分  $(Ba_m TiO_{2+n})$  と、第1副成分（たとえば  $MgO$  または  $CaO$  または熱処理によって  $MgO$  または  $CaO$  となる化合物）、第3副成分（たとえば  $V_2O_5$  または熱処理によって  $V_2O_5$  となる化合物）、第4副成分（たとえば  $Y_2O_3$  または熱処理によって  $Y_2O_3$  となる化合物）および第5副成分（たとえば  $MnO$  または熱処理によって  $MnO$  となる化合物）のうちの少なくとも一つとを混合し、乾燥することにより、仮焼前粉体を準備する。

## 【 0 0 5 6 】

なお、熱処理によって  $MgO$  または  $CaO$  になる化合物としては、 $MgCO_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $(MgCO_3)_4$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaSO_4$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Mg$  アルコキシド、 $Ca$  アルコキシドなど、またはこれらの含水物が例示される。また、熱処理によって  $MnO$  になる化合物としては、 $MnCO_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnSO_4$ 、 $Mn(NO_3)_2$  など、またはこれらの含水物が例示される。また、熱処理によって  $Y_2O_3$  になる化合物としては、 $YCl_3$ 、 $Y_2(SO_4)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$

、 $Y(CH_3COO)_3$ 、 $Y$ アルコキシドなど、またはこれらの含水物が例示される。さらに、熱処理によって $V_2O_5$ になる化合物としては、 $VC_{15}$ 、 $V_2(SO_4)_5$ 、 $V(NO_3)_5$ など、またはこれらの含水物が例示される。

## 【0057】

仮焼前粉体は、次に仮焼される。仮焼条件は、特に限定されないが、次に示す条件で行うことが好ましい。

昇温速度：50～400℃／時間、特に100～300℃／時間、

保持温度：500℃～1300℃、好ましくは500℃～1200℃未満、

温度保持時間：0.5時間～6時間、特に1～3時間、

雰囲気：空気中および窒素中である。

## 【0058】

仮焼きされた仮焼済粉末は、アルミナロールなどにより粗粉碎された後、少なくとも第2副成分（たとえば $(Ba, Ca)_xSiO_{2+x}$ ）を少なくとも添加し、さらに必要に応じて、残りの添加物を添加して、前述した最終組成の混合粉末にする。その後、この混合粉末を、必要に応じて、ボールミルなどによって混合し、乾燥することによって、本発明の組成を持つ誘電体磁器組成物粉末を得る。

## 【0059】

仮焼きされた仮焼済粉末における各成分のモル比は、特に限定されないが、好ましくは、次の関係式を満足する。すなわち、 $(Ba + \text{第1副成分の金属元素}) / (Ti + \text{第4副成分の金属元素})$ が1未満、または $(Ba + \text{第4副成分の金属元素}) / (Ti + \text{第1副成分の金属元素})$ が1を超えることが好ましい。このような範囲である場合に、特に絶縁抵抗の加速寿命が向上する。

## 【0060】

また、仮焼済粉末中には、第1副成分が必ず含まれていることが好ましい。最終組成物粉末中における第1副成分の全重量を100重量%とした場合には、仮焼済粉末中には、好ましくは30重量%、さらに好ましくは50重量%の第1副成分が含まれていることが好ましい。

## 【0061】

仮焼済粉末は、最終的に得られる誘電体磁器組成物粉末を100重量%として、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上の量で、後添加成分に混合される。仮焼済粉末の割合が小さすぎると、本発明の効果が小さくなる傾向にある。

## 【0062】

次に、この最終的に得られた誘電体磁器組成物粉末を塗料化して、誘電体層用ペーストを調整する。誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

## 【0063】

塗料化する前の状態で、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、通常、平均粒径0.1～3  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～0.7  $\mu\text{m}$ 程度である。

## 【0064】

有機ビヒクルとは、バインダ（結合剤）を有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

## 【0065】

また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

## 【0066】

内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等（導電材など）と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。ペースト中の導電材などは、その形状に特に制限はなく、球状、鱗片状などが例示され、ま

た、これらの形状のものが混合したものでも良い。

外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

#### 【 0 0 6 7 】

上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される補助添加物が含有されていてもよい。これらの補助添加物の総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

#### 【 0 0 6 8 】

なお、可塑剤としては、たとえばポリエチレングリコール、フタル酸エステル（たとえばジオクチルフタレート、ジブチルフタレート）などが用いられる。また、分散剤としては、たとえばオイレン酸、ロジン、グリセリン、オクタデシルアミン、オイレン酸エチル、メンセーデン油などが用いられる。

#### 【 0 0 6 9 】

特に、誘電体層用ペースト（スラリー）を調製する際には、ペースト中における誘電体磁器組成物粉末の含有量は、ペースト全体に対し、50～80重量%程度とし、その他、バインダは2～5重量%、可塑剤は0.1～5重量%、分散剤は0.1～5重量%、溶剤は20～50重量%程度とすることが好ましい。

#### 【 0 0 7 0 】

印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

#### 【 0 0 7 1 】

また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

#### 【 0 0 7 2 】

焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、通常

の条件で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度：5～300℃／時間、特に10～100℃／時間、

保持温度：180～400℃、特に200～300℃、

温度保持時間：0.5～24時間、特に5～20時間、

雰囲気：空气中。

#### 【0073】

グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-13}$  atm、さらに好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-12}$  atmである。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

#### 【0074】

また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100～1400℃、より好ましくは1150～1400℃、さらに好ましくは1200～1300℃である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

#### 【0075】

好ましくは上記条件以外の焼成時の各種条件は、下記範囲から選択される。

昇温速度：100～900℃／時間、特に200～900℃／時間、

温度保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500℃／時間、特に200～300℃／時間。

なお、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしては、例えば、 $N_2$  と  $H_2$  との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

#### 【0076】

還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体にはアニールを施すこと



が好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これにより I R 寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【 0 0 7 7 】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$  atm とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【 0 0 7 8 】

アニールの際の保持温度は、 $1200^{\circ}\text{C}$  以下、特に  $500 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、I R が低く、また、I R 寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、I R の低下、I R 寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程および降温過程だけから構成してもよい。すなわち、温度保持時間を零としてもよい。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

【 0 0 7 9 】

上記条件以外のアニール時の各種条件は、下記範囲から選択することが好ましい。

温度保持時間：0.5～12時間、特に6～10時間、

冷却速度： $50 \sim 600^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、特に  $100 \sim 300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$

なお、雰囲気用ガスには、加湿した  $\text{N}_2$  ガス等を用いることが好ましい。

【 0 0 8 0 】

上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 $\text{N}_2$  ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は  $5 \sim 75^{\circ}\text{C}$  程度が好ましい。

【 0 0 8 1 】

脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し

、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで $N_2$  ガスあるいは加湿した $N_2$  ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再び $N_2$  ガスあるいは加湿した $N_2$  ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、 $N_2$  ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿した $N_2$  ガス雰囲気としてもよい。

## 【 0 0 8 2 】

上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した $N_2$  と $H_2$  との混合ガス中で $600\sim 800^{\circ}C$ にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

## 【 0 0 8 3 】

このようにして製造された本発明の積層型セラミックコンデンサは、誘電体層の厚みが $4\mu m$ 以下という超薄層の場合でも、容量温度変化率がEIA規格のX7R特性を満足すると共に、EIAJ規格のB特性を満足する。また、本発明の積層型セラミックコンデンサは、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗の加速寿命が長く、また、直流バイアス下の容量低下が小さいものである。

## 【 0 0 8 4 】

また、このようにして製造された本発明の積層型セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

## 【 0 0 8 5 】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば、本発明に係る製造方法により得られる誘電体磁器組成物は、積層型セラミックコンデンサのみに使用されるものではなく、誘電体層が形成されるそ

の他の電子部品に使用されても良い。

【0086】

【実施例】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0087】

実施例 1

以下に示す手順で、積層型セラミックコンデンサの試料 A 1 ~ A 1 0 を作製した。

まず、下記の各ペーストを調製した。

【0088】

誘電体層用ペースト

まず、主成分原料および副成分原料を用意した。主成分原料としては、水熱合成法により得られた粒径  $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$  の  $\text{BaTiO}_3$  を用いた。 $\text{MgO}$  および  $\text{MnO}$  の原料には炭酸塩を用い、他の副成分原料には酸化物を用いた。 $\text{MgO}$  の原料としてのマグネシウム炭酸塩としては、 $(\text{MgCO}_3)_4 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いた。また、 $\text{MnO}$  の原料としての炭酸塩としては、 $\text{MnCO}_3$  を用いた。

【0089】

また、第 2 副成分の原料には、 $(\text{Ba}_{0.6} \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$  を用いた。なお、 $(\text{Ba}_{0.6} \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$  は、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  をボールミルにより 16 時間湿式混合し、乾燥後、 $1150^\circ\text{C}$  で空気中で焼成し、さらに、ボールミルにより 100 時間湿式粉碎することにより製造した。

【0090】

まず、主成分である  $\text{BaTiO}_3$  と、第 1 副成分の原料であるマグネシウム炭酸塩とを混合し、乾燥することにより、仮焼前粉体を準備した。表 1 に示すように、仮焼前粉体は、100 モルの  $\text{BaTiO}_3$  に対して、 $\text{MgO}$  に換算して 2.1 モルのマグネシウム炭酸塩が含有してあった。また、この仮焼前粉体中の

特定成分のモル比：(Ba + 第1副成分中の金属元素Mg) / (Ti + 第4副成分中の金属元素Y) を調べたところ、表1に示すように、1.021であった。

また、モル比：(Ba + 第4副成分中の金属元素Y) / (Ti + 第1副成分中の金属元素Mg) を調べたところ、表1に示すように、0.9794であった。

#### 【0091】

次に、この仮焼前粉体を仮焼した。仮焼き条件は、以下の通りであった。

昇温速度：300℃/時間、

保持温度（表1ではT1）：500～1350℃、

温度保持時間：3時間、

雰囲気：空気中。

#### 【0092】

この仮焼きによって得られた材料を、ライカイ機で1時間粉碎して仮焼済粉体とし、その後、この仮焼済粉体に対して、表2に示すように、3.0モルの(Ba<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)SiO<sub>3</sub>、0.375モルのMnCO<sub>3</sub>、0.01モルのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、および2.1モルのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（Yのモル数は4.2モル、以下同様）を添加し、ジルコニア製ボールミルにより16時湿式混合した後乾燥し、最終組成の誘電体磁器組成物粉体を得た。

#### 【0093】

このようにして得られた誘電体磁器組成物粉体100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、塩化メチレン40重量部と、酢酸エチル20重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、アセトン4重量部とをボールミルで16時間混合し、ペースト化した。

#### 【0094】

##### 内部電極層用ペースト

平均粒径0.4μmのNi粒子44.6重量部と、テルビネオール：52.0重量部と、エチルセルロース：3.0重量部と、ベンゾトリアゾール：0.4重量部とを、3本ロールにより混練し、ペースト化した。

#### 【0095】

##### 外部電極用ペースト

平均粒径  $2\ \mu\text{m}$  の Cu 粒子 1 0 0 重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂 8 重量部をブチルカルビトール 9 2 重量部に溶解したもの） 3 5 重量部およびブチルカルビトール 7 重量部とを混練し、ペースト化した。

【 0 0 9 6 】

#### グリーンチップの作製

上記誘電体層用ペーストを用いて P E T フィルム上に、厚さ  $5\ \mu\text{m}$  のグリーンシートを形成した。このグリーンシートの表面に内部電極用ペーストを印刷した後、P E T フィルムからシートを剥離した。次いで、内部電極層用ペーストを印刷後のグリーンシート 4 層を、保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）複数枚で挟んで積層し、その後、 $120^{\circ}\text{C}$  および  $15\ \text{Pa}$  の条件で圧着してグリーンチップを得た。

【 0 0 9 7 】

#### 焼成

まず、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記条件にて行った後、外部電極を形成して、図 1 に示す構成の積層型セラミックコンデンサのサンプル A 1 ～ A 1 0 を得た。

【 0 0 9 8 】

#### 脱バインダ処理条件

昇温速度： $15^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、

保持温度： $280^{\circ}\text{C}$ 、

温度保持時間：8 時間、

雰囲気：空气中。

【 0 0 9 9 】

#### 焼成条件

昇温速度： $200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、

保持温度： $1270^{\circ}\text{C}$ 、

温度保持時間：2 時間、

冷却速度： $300^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、

雰囲気ガス：加湿した  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  混合ガス、

酸素分圧： $10^{-12}$  atm。

【0100】

#### アニール条件

保持温度：1000℃、

温度保持時間：3時間、

冷却速度：300℃/時間、

雰囲気ガス：加湿した $N_2$  ガス、

酸素分圧： $10^{-6}$  atm。

なお、上記脱バインダ処理、焼成およびアニールの際におけるそれぞれの雰囲気ガスの加湿には、水温を35℃としたウェッターを用いた。

【0101】

#### 外部電極

外部電極は、焼成体の端面をサンドブラストにて研磨した後、上記外部電極用ペーストを前記端面に転写し、加湿した $N_2 + H_2$  雰囲気中で800℃にて10分間焼成することにより形成した。

【0102】

このようにして得られた各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×1.4mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4、その厚さは3μmであり、内部電極層の厚さは1.3μmであった。

【0103】

また、コンデンサのサンプルのほかに、円板状サンプルも作製した。この円板状サンプルは、上記コンデンサのサンプルの誘電体層と同組成で、かつ焼成条件が同じであり、直径5mmのIn-Ga電極をサンプルの両面に塗布したものである。

【0104】

各サンプルについて下記特性の評価を行った。

#### 比誘電率 ( $\epsilon_r$ )

円板状サンプルに対し、25℃において、LCRメータにより1kHz, 1V rmsの条件下で容量を測定した。そして、容量、電極寸法およびサンプルの厚

さから、比誘電率を算出した。結果を表 2 に示す。比誘電率は高いほど良い。

#### 【 0 1 0 5 】

##### 絶縁抵抗 (I R)

コンデンサのサンプルに対し、25℃における比抵抗を測定した。比抵抗の測定は、絶縁抵抗計（（株）アドバンテスト社製 R 8 3 4 0 A（50 V - 1 分値））により行った。結果を表 2 に示す。絶縁抵抗は高い程良い。なお、表 2 中の C R 積は、誘電率と絶縁抵抗との積である。また、C R 積も高いほど良い。

#### 【 0 1 0 6 】

##### 破壊電圧 (V B)

破壊電圧は、積層チップコンデンサのサンプルに対し、100 V / 秒の昇圧スピードで直流電圧を印加し、100 mA の漏洩電流が観察されたときの電圧を測定することにより求めた。結果を表 2 に示す。破壊電圧は、高い程良い。

#### 【 0 1 0 7 】

##### 直流電界下での I R 寿命（高温加速寿命：表では H A L T）

積層チップコンデンサのサンプルに対し、180℃にて10 V /  $\mu$  m の電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗 (I R) が  $2 \times 10^5 \Omega$  以下になるまでの時間を寿命時間とした。結果を表 2 に示す。この寿命が長いほど、コンデンサの耐久性が向上する。

#### 【 0 1 0 8 】

##### 容量の温度特性（表では、T C C）

積層チップコンデンサのサンプルに対し、-55～+125℃の温度範囲で容量を測定し、X7R 特性を満足するかどうかを調べた。なお、測定には、LCR メータを用い、測定電圧は1 Vとした。容量変化率が±15%以内（基準温度25℃）を満足するかどうかを調べた。満足する場合を○、満足しない場合を×とした。

#### 【 0 1 0 9 】

また、B 特性については、LCR メーターにより、-25～85℃について測定電圧1 Vで容量を測定し、容量変化率が±10%以内（基準温度20℃）を満足するかどうかを調べた。満足する場合を○、満足しない場合を×とした。

## 【 0 1 1 0 】

直流電界下での容量の経時変化

積層チップコンデンサのサンプルに対し、誘電体層の厚さ  $1\ \mu\text{m}$  あたり  $2.5\ \text{V}$  の直流電界（サンプルへの印加電圧  $7.5\ \text{V}$ ）を  $40^\circ\text{C}$  にて  $100$  時間印加し、次いで、無負荷状態で室温にて  $24$  時間放置した後、容量を測定し、直流電界印加前の容量  $C_0$  （初期容量）からの変化量  $\Delta C$  を求めて、変化率  $\Delta C / C_0$  を算出した。なお、容量は上記条件にて測定した。

## 【 0 1 1 1 】

直流バイアス下の容量低下耐性（DC-Bias 特性）

LCRメーターにより、 $0 \sim 13\ \text{V} / \mu\text{m}$  の直流電界をかけながら静電容量を室温で測定し、直流電界下の容量が  $-50\%$  になる電界を求めた。少なくとも  $6.3\ \text{V} / \mu\text{m}$  以上、できれば  $6.5\ \text{V} / \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

## 【 0 1 1 2 】



【表 1】

【表 1】

注意 第 1、第 4 副成分は原子%で計算

①式 (Ba + 第 1 副成分) / (Ti + 第 4 副成分)

②式 (Ba + 第 4 副成分) / (Ti + 第 1 副成分)

試料番号	仮焼時の組成 (mol)								仮焼 温度 T1 (℃)
	主成分 BaTiO <sub>3</sub>	第1 副成分	第3 副成分 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	第4 副成分 R 単独モル数	第5 副成分 MnO	①式	②式		
A 1	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	500	
A 2	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	600	
A 3	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	700	
A 4	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	800	
A 5	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	900	
A 6	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	1000	
A 7	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	1100	
A 8	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	1200	
A 9	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	1300	
A 1 0	100	2.1 MgO				1.021	0.9794	1350	
A 1 1 (比較例 1)								無し	
B 1	100	2.1 CaO				1.021	0.9794	1000	
B 2	100	2.1 BaO				1.021	0.9794	1000	
C 1	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.9798	1.0206	700	
C 2	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.9798	1.0206	800	
C 3	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.9798	1.0206	900	
C 4	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.9798	1.0206	1000	
C 5	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.9798	1.0206	1100	
C 6	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	700	
C 7	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	800	
C 8	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900	
C 9	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	1000	
C 1 0	100	2.1 MgO		4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	1100	
D 1	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	500	
D 2	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	600	
D 3	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	700	
D 4	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	800	
D 5	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900	
D 6	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	1000	
D 7	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	1100	
D 8	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	1200	
D 9	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	1300	
E 1	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	800	
E 2	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	800	
E 3	100	2.5 MgO	0.01	3.0 Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9951	1.0049	800	
E 4 (比較例 2)				Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				無し	
E 5	100	2.5 MgO	0.01	3.0 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9951	1.0049	800	
E 6 (比較例 3)				Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>				無し	
E 7	100	2.5 MgO	0.01	2.8 Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.375	0.9971	1.0029	800	

【0113】

【表 2】

【表 2】

焼結化時に追加添加する成分の組成																					
試料番号	(mol)										TDC				HALT (hr)	$\epsilon_r$ ( )	IR	CR値	静電容量 経時変化 (%)	DC- Bias 静電容量 半減電圧 (V/ $\mu$ m)	VB (V)
	主成分 BaTiO <sub>3</sub>	第1 副成分 MgO	第4 副成分 Yt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	第5 副成分 MnO	第3 副成分 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	第2 副成分 (BaCa)SiO <sub>3</sub>	$\Delta C$ -55 (%)	$\Delta C$ (%)	$\Delta C$ +95 (%)	$\Delta C$ +125 (%)	B特性	X7R									
A1			4.2	0.375	0.01	3	2.2	-7.5	-12.0	O	O	22.7	2370	2.3E+13	4824.1	-5.4	6.5	412			
A2			4.2	0.375	0.01	3	1.5	-7.0	-10.3	O	O	23.3	2372	2.3E+13	4828.2	-5.5	6.6	422			
A3			4.2	0.375	0.01	3	0.8	-7.3	-8.8	O	O	26.5	2374	2.4E+13	5042.4	-5.1	6.8	453			
A4			4.2	0.375	0.01	3	0.5	-7.0	-8.8	O	O	27.3	2374	2.4E+13	5042	-4.5	7.0	464			
A5			4.2	0.375	0.01	3	0.3	-6.9	-9.9	O	O	28.8	2372	2.5E+13	5248	-4.0	7.2	461			
A6			4.2	0.375	0.01	3	-0.7	-7.1	-10.8	O	O	31.1	2370	2.5E+13	5453	-4.0	6.8	453			
A7			4.2	0.375	0.01	3	-1.4	-7.7	-11.3	O	O	32.1	2368	2.5E+13	5449	-3.8	6.8	437			
A8			4.2	0.375	0.01	3	-2.3	-8.3	-12.6	O	O	30.1	2361	2.8E+13	5851	-3.7	6.6	406			
A9			4.2	0.375	0.01	3	-2.9	-8.6	-13.8	O	O	28.0	2359	3.1E+13	6472	-4.0	6.4	396			
A10			4.2	0.375	0.01	3	-3.9	-10.0	-14.9	O	O	24.0	2357	3.1E+13	6466	-4.3	6.2	380			
A11 (比較例1)	100	2.1	4.2	0.375	0.01	3	2.8	-7.5	-12.3	O	O	22.1	2358	2.3E+13	4820	-5.5	6.5	381			
B1			4.2	0.375	0.01	3	-2.4	-3.4	-6.5	O	O	28.3	2605	2.6E+13	5994	-5.9	6.4	352			
B2			4.2	0.375	0.01	3	-3.6	-5.3	-7.0	O	O	27.5	2633	2.4E+13	5992	-6.1	6.3	346			
C1			0.375	0.01		3	1.1	-6.8	-10.6	O	O	58.0	2375	3.3E+13	6836	-5.3	6.9	488			
C2			0.375	0.01		3	0.6	-6.5	-10.0	O	O	58.1	2380	3.7E+13	7793	-4.1	7.1	501			
C3			0.375	0.01		3	0.3	-6.2	-10.4	O	O	49.1	2381	4.2E+13	8850	-3.9	7.3	506			
C4			0.375	0.01		3	-0.7	-6.4	-10.7	O	O	43.4	2374	4.2E+13	8824	-4.0	7.2	486			
C5			0.375	0.01		3	-1.3	-7.0	-11.8	O	O	48.5	2310	4.2E+13	8856	-3.8	6.8	472			
C6				0.01		3	0.9	-6.8	-10.5	O	O	62.0	2369	3.5E+13	7338	-4.6	6.9	490			
C7				0.01		3	0.6	-6.2	-10.4	O	O	63.4	2377	4.2E+13	8835	-4.1	7.2	505			
C8				0.01		3	0.3	-6.3	-10.3	O	O	49.5	2378	4.2E+13	8839	-3.9	7.5	512			
C9				0.01		3	-0.2	-6.4	-10.7	O	O	48.5	2361	4.3E+13	8985	-3.9	7.1	500			
C10				0.01		3	-1.1	-6.9	-11.5	O	O	52.1	2305	4.5E+13	9180	-3.7	6.9	496			
D1						3	1.6	-7.2	-12.0	O	O	32.1	2368	2.8E+13	5853	-5.0	6.6	392			
D2						3	1.3	-7.1	-11.4	O	O	48.9	2372	3.1E+13	6508	-4.8	6.8	422			
D3						3	0.8	-6.7	-10.8	O	O	60.3	2375	3.7E+13	7777	-4.4	7.1	498			
D4						3	0.6	-6.4	-10.2	O	O	59.0	2381	4.2E+13	8850	-4.0	7.6	500			
D5						3	0.3	-6.3	-10.3	O	O	69.3	2380	4.2E+13	8846	-3.8	7.5	512			
D6						3	0.4	-6.4	-10.7	O	O	55.3	2349	4.3E+13	8939	-3.8	7.4	500			
D7						3	0.4	-6.8	-11.4	O	O	48.6	2333	4.3E+13	8878	-3.9	7.0	492			
D8						3	0.8	-7.0	-12.0	O	O	32.7	2301	4.5E+13	9164	-4.1	6.7	485			
D8						3	0.6	-7.4	-12.5	O	O	30.5	2296	4.5E+13	9144	-4.5	6.3	383			
E1						3	-0.2	-9.9	-14.7	O	O	52.1	2734	4.1E+13	8920	-3.9	6.7	422			
E2						3	0.5	-8.4	-13.2	O	O	50.4	2237	4.2E+13	8315	-4.2	7.4	445			
E3						3	0.6	22.0	-33.2	x	x	7.2	3449	3.9E+13	11904	-6.6	5.2	221			
E4 (比較例2)	100	2.5	3	0.375	0.01	3	0.5	20.1	-32.5	x	x	10.2	3120	4.3E+13	11873	-6.3	5.5	220			
E5						3	0.6	18.2	-27.4	x	x	11.5	3225	3.7E+13	10560	-6.5	5.7	223			
E6 (比較例3)	100	2.6	2.8	0.375	0.01	3	0.5	17.7	-27.0	x	x	22.3	3109	4.5E+13	12382	-7.7	6.6	268			
E7						3	0.5	-12.9	-19.2	x	x	49.2	2340	4.4E+13	11448	-4.3	6.9	395			

比較例 1

表 1 および表 2 に示すように、仮焼きせず、主成分である  $\text{BaTiO}_3$  : 1 0 0 モルに対し、 $\text{MgO}$  換算で 2. 1 モルの  $(\text{MgCO}_3)_4 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0. 3 7 5 モルの  $\text{MnCO}_3$ 、3. 0 モルの  $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ 、0. 0 1 モルの  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、および 2. 1 モルの  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加した混合粉体を用いて焼成を行った以外は、前記実施例 1 のサンプルと同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル A 1 1 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

実施例 2

表 1 に示すように、第 1 副成分として  $\text{CaO}$  または  $\text{BaO}$  を用い、仮焼温度を 1 0 0 0 °C で行った以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル B 1 および B 2 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 5 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(\text{Ba} + \text{Ca}) / (\text{Ti} + \text{Y})$  を調べたところ、表 1 に示すように、1. 0 2 1 であった。また、モル比： $(\text{Ba} + \text{Y}) / (\text{Ti} + \text{Ca})$  を調べたところ、表 1 に示すように、0. 9 7 9 4 であった。

【 0 1 1 6 】

実施例 3

表 1 に示すように、仮焼前粉体中に、2. 1 モルの  $\text{MgO}$  と 2. 1 モルの  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、またはそれらに加えて 0. 3 7 5 モルの  $\text{MnCO}_3$  とを、さらに添加し、仮焼温度を 7 0 0 ~ 1 1 0 0 °C とした以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル C 1 ~ C 1 0 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 7 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(\text{Ba} + \text{Mg}) / (\text{Ti} + \text{Y})$  を調べたところ、表 1 に示すように、0. 9 7 9 8 であった。また、モル比： $(\text{Ba} + \text{Y}) / (\text{Ti} + \text{Mg})$  を調べたところ、表 1 に示すように、1. 0 2 0 6 であ

った。

【0 1 1 8】

#### 実施例 4

表 1 に示すように、仮焼前粉体中に、第 3 成分として 0. 0 1 モルの  $V_2 O_5$ 、第 4 成分として 2. 1 モルの  $Y_2 O_3$ 、第 5 成分として 0. 3 7 5 モルの  $MnCO_3$  とを、さらに添加し、仮焼温度を 5 0 0 ~ 1 3 0 0 °C とした以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル D 1 ~ D 9 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0 1 1 9】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比：  $(Ba + Mg) / (Ti + Y)$  を調べたところ、表 1 に示すように、0. 9 7 9 8 であった。また、モル比：  $(Ba + Y) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 1 に示すように、1. 0 2 0 6 であった。

【0 1 2 0】

#### 実施例 5

表 1 に示すように、第 4 成分としての  $Y_2 O_3$  に代えて、 $Dy_2 O_3$  または  $Ho_2 O_3$  を、2. 1 モル ( $Dy$  または  $Ho$  のモル数は 4. 2 モル、以下同様) の含有量で仮焼前粉体中に含有させ、仮焼温度を 8 0 0 °C にした以外は、前記実施例 4 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル E 1 および E 2 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0 1 2 1】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比：  $(Ba + Mg) / (Ti + Dy \text{ または } Ho)$  を調べたところ、表 1 に示すように、0. 9 7 9 8 であった。また、モル比：  $(Ba + Dy \text{ または } Ho) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 1 に示すように、1. 0 2 0 6 であった。

【0 1 2 2】

#### 実施例 6

表 1 に示すように、第 4 成分としての  $Y_2 O_3$  に代えて、 $Eu_2 O_3$  を、1. 5 モル ( $Eu$  のモル数は 3. 0 モル、以下同様) 仮焼前粉体中に含有さ

せ、仮焼温度を 8 0 0 °C にした以外は、前記実施例 4 と同様に、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル E 3 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

### 【 0 1 2 3 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(Ba + Mg) / (Ti + Eu)$  を調べたところ、表 1 に示すように、0. 9 9 5 1 であった。また、モル比： $(Ba + Eu) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 1 に示すように、1. 0 0 4 9 であった。

### 【 0 1 2 4 】

#### 実施例 7

表 1 に示すように、第 4 成分としての  $Y_2 O_3$  に代えて、 $Gd_2 O_3$  を、1. 5 モル ( $Gd$  のモル数は 3. 0 モル、以下同様) の含有量で仮焼前粉体中に含有させ、仮焼温度を 8 0 0 °C にした以外は、前記実施例 4 と同様に、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル E 5 を準備し、実施例 4 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

### 【 0 1 2 5 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(Ba + Mg) / (Ti + Gd)$  を調べたところ、表 1 に示すように、0. 9 9 5 1 であった。また、モル比： $(Ba + Gd) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 1 に示すように、1. 0 0 4 9 であった。

### 【 0 1 2 6 】

#### 比較例 2

表 1 および表 2 に示すように、仮焼きせず、主成分である  $BaTiO_3$  : 1 0 0 モルに対し、 $MgO$  換算で 2. 5 モルの  $(MgCO_3)_4 Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 、0. 3 7 5 モルの  $MnCO_3$ 、3. 0 モルの  $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 、0. 1 モルの  $V_2O_5$ 、および 1. 5 モルの  $Gd_2O_3$  を添加した混合粉体を用いて焼成を行った以外は、前記実施例 7 のサンプルと同様に、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル E 4 を準備し、実施例 7 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 7 】

実施例 8

表 1 に示すように、第 4 成分としての  $Y_2 O_3$  に代えて、 $Tb_4 O_7$  を、0.7 モル ( $Tb$  のモル数は 2.8 モル、以下同様) の含有量で仮焼前粉体中に含有させ、仮焼温度を  $800^{\circ}C$  にした以外は、前記実施例 4 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル E 7 を準備し、実施例 4 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 8 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(Ba + Mg) / (Ti + Tb)$  を調べたところ、表 1 に示すように、0.9971 であった。また、モル比： $(Ba + Tb) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 1 に示すように、1.0029 であった。

【 0 1 2 9 】

比較例 3

表 1 および表 2 に示すように、仮焼きせず、主成分である  $BaTiO_3$  : 100 モルに対し、 $MgO$  換算で 2.5 モルの  $(MgCO_3)_4 Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 、0.375 モルの  $MnCO_3$ 、3.0 モルの  $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 、0.1 モルの  $V_2O_5$ 、および 0.7 モルの  $Tb_4O_7$  を添加した混合粉体を用いて焼成を行った以外は、前記実施例 8 のサンプルと同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル E 6 を準備し、実施例 8 と同様な試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

実施例 9

仮焼前粉体には、60～80 モルの  $BaTiO_3$  に対して、 $MgO$  に換算して表 3 に示すモルのマグネシウム炭酸塩を含有させ、仮焼済粉体には、表 4 に示すように、仮焼済成分の重量%が 60～80 重量%となるように、仮焼しない主成分および副成分を追加添加した以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル F 1～F 3 を準備し、実施例 1 と同様な試験を行った。結果を表 4 に示す。

【0131】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(Ba + Mg) / (Ti + Y)$ を調べたところ、表1に示すように、1.021であった。また、モル比： $(Ba + Y) / (Ti + Mg)$ を調べたところ、表1に示すように、0.9794であった。

【0132】

【表3】

【表3】

注意 第1、第4副成分は原子%で計算  
 ①式  $(Ba + \text{第1副成分}) / (Ti + \text{第4副成分})$   
 ②式  $(Ba + \text{第4副成分}) / (Ti + \text{第1副成分})$

試料番号	仮焼時の組成 (mol)							仮焼温度
	主成分 BaTiO <sub>3</sub>	第1副成分	第3副成分 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	第4副成分 R単独印数	第5副成分 MnO	①式	②式	
F1	80	1.26 MgO				1.021	0.9794	1000
F2	70	1.47 MgO				1.021	0.9794	1000
F3	80	1.68 MgO				1.021	0.9794	1000
G1	100	2.1 MgO	0.05	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900
G2	100	2.1 MgO	0.07	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900
G3	100	2.1 MgO	0.1	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900
G4	100	2.1 MgO	0.5	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900
H1	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900
H2	100	2.1 MgO	0.01	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900
H3	100	2.1 MgO	0.1	4.2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.375	0.9798	1.0206	900

【0133】

【表4】

【表 4】

材料番号	窒料化時に追加添加する成分の組成										TOC				HALT (hr)	$\epsilon_r$ ( )	IR	CR積	静電容量 経時変化 (%)	DC- Bias 静電容量 半減電界 (V/ $\mu m$ )	VB (V)	
	主成分						仮焼清成分 重量%				$\Delta C$ (%)	$\Delta C$ (%)	$\Delta C$ +125 (%)	B特性								X7R
	第1 副成分 MgO	第4 副成分 Yt <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	第5 副成分 MnO	第3 副成分 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	第2 副成分 (BaCa)SiO <sub>3</sub>	第6 副成分 ZrO <sub>2</sub>	第7 副成分 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	第8 副成分 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	第9 副成分 HfO <sub>2</sub>	第10 副成分 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
F1	40	0.84	4.2	0.375	0.01	3	2.6	-7.5	-12.3	○	○	22.0	2374	2.3E+13	4832	-5.3	6.5	365				
F2	30	0.63	4.2	0.375	0.01	3	1.8	-7.5	-12.0	○	○	25.0	2374	2.3E+13	4832	-4.3	6.7	383				
F3	20	0.42	4.2	0.375	0.01	3	0.9	-7.2	-11.7	○	○	27.9	2380	2.9E+13	5108	-4.6	6.9	403				
G1	0					3	100	0.5	-6.2	-9.7	○	71.4	2385	1.1E+13	2322	-3.8	7.5	488				
G2	0					3	100	0.5	-6.2	-9.4	○	88.5	2410	7.5E+12	1600	-3.6	7.4	465				
G3	0					3	100	0.7	-5.9	-8.7	○	105.0	2413	2.0E+12	427	-3.6	7.4	462				
G4	0					3	100	0.6	-4.2	-7.1	○	153.0	2377	8.7E+11	183	-3.9	7.1	411				
H1	0					3(*1)	100	0.4	-6.5	-11.5	○	60.5	2374	3.8E+13	7984	-3.8	7.3	430				
H2	0					3(*2)	100	0.6	-7.4	-11.9	○	46.3	2370	4.0E+13	8390	-3.8	7.3	440				
H3	0					3(*3)	100	0.5	-6.3	-9.3	○	101.6	2303	2.0E+12	408	-3.9	7.0	400				

\*1: Li<sub>2</sub>O-BaO-SiO<sub>2</sub> (2:4:4)  
 \*2: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-SiO<sub>2</sub> (1:4:5:4:5)  
 \*3: Li<sub>2</sub>O-BaO-SiO<sub>2</sub> (4:2:4)



実施例 1 0

表 3 に示すように、仮焼前粉体中の第 3 副成分としての  $V_2O_5$  のモル数を、0.05～0.5 の範囲で変化させた以外は、実施例 4 のサンプル番号 D 5 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル G 1 ～ G 4 を準備し、実施例 4 と同様な試験を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 3 4 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(Ba + Mg) / (Ti + Y)$  を調べたところ、表 3 に示すように、0.9798 であった。また、モル比： $(Ba + Y) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 3 に示すように、1.0206 であった。

【 0 1 3 5 】

実施例 1 1

表 3 に示すように、仮焼前粉体中の第 3 副成分としての  $V_2O_5$  のモル数を、0.01 または 0.1 とし、仮焼後に追加添加する第 2 副成分として、下記に示す組成のものを用いた以外は、実施例 4 のサンプル番号 D 5 と同様にして、円柱状サンプルおよびコンデンサのサンプル H 1 ～ H 3 を準備し、実施例 4 と同様な試験を行った。サンプル H 1 および H 3 では、第 2 副成分として、3.0 モルの  $Li_2O - BaO - SiO_2$  混合粉末（モル比 2 : 4 : 4 または 4 : 2 : 4）を用いた。サンプル H 2 では、第 2 副成分として、3.0 モルの  $B_2O_3 - BaO - SiO_2$  混合粉末（モル比 1 : 4.5 : 4.5）を用いた。

結果を表 4 に示す。

【 0 1 3 6 】

なお、仮焼前粉体中の特定成分のモル比： $(Ba + Mg) / (Ti + Y)$  を調べたところ、表 3 に示すように、0.9798 であった。また、モル比： $(Ba + Y) / (Ti + Mg)$  を調べたところ、表 3 に示すように、1.0206 であった。

【 0 1 3 7 】

評価

表 1 ～ 4 に示すように、本発明の実施例では、全て X 7 R 特性および B 特性を

満足できることが確認できた。また、比較例 1 であるサンプル番号 A 1 1 と、実施例であるサンプル番号 A 1 ～ A 1 0、B 1、B 2、C 1 ～ C 1 0、D 1 ～ D 9 とを比較することで、実施例の方が、H A L T ( I R 寿命) が長く、C R 積が高く、直流電界下での静電容量の経時変化が少なく、直流電界下での静電容量半減電界が高いことが確認できた。

## 【 0 1 3 8 】

また、たとえば比較例であるサンプル番号 A 1 1 と、実施例であるサンプル番号 D 2 ～ D 5 とを比較することで、仮焼前粉体の組成と仮焼温度を適切に選択することで、破壊電圧も向上できることが確認できた。

## 【 0 1 3 9 】

また、サンプル番号 C 1 ～ C 1 0 および D 1 ～ D 9 の結果を観察することで、仮焼前粉体に第 4 副成分が含まれる場合には、仮焼温度は、5 0 0 ℃以上 1 2 0 0 ℃未満、好ましくは 6 0 0 ～ 9 0 0 ℃が好ましいことが確認できた。また、サンプル番号 A 1 ～ A 1 0 の結果を観察することで、仮焼前粉体中に、第 4 副成分の原料が含まれていない場合には、仮焼温度は、好ましくは 6 0 0 ～ 1 3 0 0 ℃、さらに好ましくは 9 0 0 ～ 1 3 0 0 ℃、特に好ましくは 1 0 0 0 ～ 1 2 0 0 ℃であることが確認できた。これらの温度範囲の時に、特に H A L T ( I R 寿命) が向上する。

## 【 0 1 4 0 】

さらに、サンプル番号 A 1 ～ A 1 0 と D 1 ～ D 9 とを比較することで、仮焼前粉体中に含まれる成分のモル比： $(B a + \text{第 1 成分の金属元素}) / (T i + \text{第 4 成分の金属元素})$  が、1 未満、またはモル比： $(T i + \text{第 4 成分の金属元素}) / (B a + \text{第 1 成分の金属元素})$  が 1 を超える場合に、H A L T ( I R 寿命) および破壊電圧特性が特に向上することが確認できた。

## 【 0 1 4 1 】

さらにまた、サンプル番号 F 1 ～ F 3 を比較することで、仮焼済粉体を、誘電体材料の全体を 1 0 0 重量%として、6 0 重量%以上、7 0 重量%以上、できれば 8 0 重量%以上用いることが好ましいことが確認できた。仮焼済粉体の割合が多くなるほど、諸特性が向上することが確認できた。

【 0 1 4 2 】

また、サンプル番号 E 3 ～ E 7 の結果を観察することで、第 4 副成分として、T b 酸化物または G d 酸化物を用いた場合でも、本発明に係る仮焼方法により、X 7 R 特性は満足しないものの、他の諸特性（特に I R 寿命）が向上することが確認できた。

【 0 1 4 3 】

また、サンプル番号 G 1 ～ G 4 などを観察することで、第 3 副成分の比率を、好ましくは 0. 0 1 ～ 0. 1 モル、さらに好ましくは 0. 0 1 以上 0. 1 未満とすることで、絶縁抵抗（I R）、C R 積、破壊電圧（V B）特性、直流バイアス下の容量低下耐性（D C - B i a s 特性）が向上することが確認できた。

【 0 1 4 4 】

また、サンプル番号 H 1 ～ H 3 などを観察することで、第 2 成分として、S i O<sub>2</sub>、L i<sub>2</sub> O および B a O などを用いた場合でも、本発明の効果が得られることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は積層型セラミックコンデンサの断面図である。

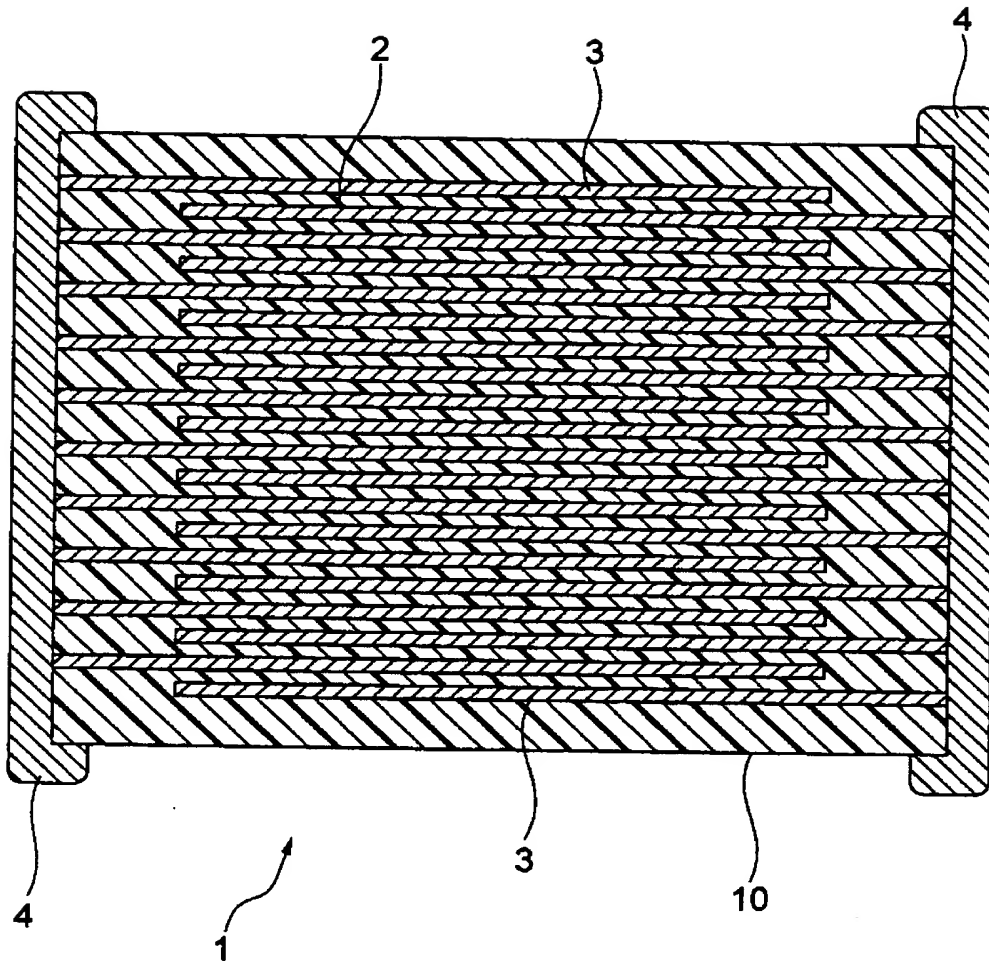
【符号の説明】

- 1 … 積層型セラミックコンデンサ
- 2 … 誘電体層
- 3 … 内部電極層
- 4 … 外部電極
- 1 0 … コンデンサ素子本体

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電体層厚みが、たとえば  $4\ \mu\text{m}$  以下という超薄層の場合においても、容量の温度特性である X7R 特性 (EIA 規格) および B 特性 (EIAJ 規格) をいずれも満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗の加速寿命が長く、また、直流バイアス下の容量低下が小さい積層型セラミックコンデンサを得るための製造方法を提供すること。

【解決手段】 主成分である  $\text{BaTiO}_3$  と、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MO}$  (ただし、 $\text{M}$  は、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  および  $\text{Mg}$  から選ばれる少なくとも 1 種の元素)、 $\text{Li}_2\text{O}$  および  $\text{B}_2\text{O}_3$  から選ばれる少なくとも 1 種を含む第 2 副成分と、その他の副成分とを少なくとも有する誘電体磁器組成物を製造する方法であって、前記第 2 副成分を除いて、前記主成分と、その他の副成分のうちの少なくとも一部とを混合し、仮焼前粉体を準備する工程と、前記仮焼前粉体を仮焼きして仮焼済粉体を準備する工程と、前記仮焼済粉体に、前記第 2 副成分を少なくとも混合し、主成分である  $\text{BaTiO}_3$  に対する各副成分の比率が所定モル比である誘電体磁器組成物を得る工程とを有する製造方法。その他の副成分として、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  および  $\text{WO}_3$  から選択される少なくとも 1 種を含む第 3 副成分を有する。主成分 100 モルに対する第 3 副成分の比率が、 $0.01 \sim 0.1$  モルであることが好ましい。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-250156
受付番号	50001058153
書類名	特許願
担当官	濱谷 よし子 1614
作成日	平成12年 8月24日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
【氏名又は名称】	ティーディーケー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 眞吾

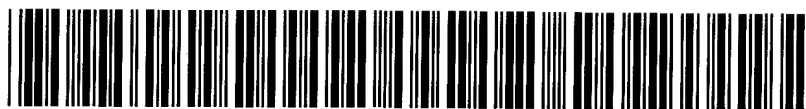
【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社



Creation date: 26-04-2003  
Indexing Officer: PHOENIX - PHOENIX  
Team: PhxAdministrator  
Dossier: 09932023

Legal Date: 14-03-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	C.AD	2

Total number of pages: 2

Remarks:

Order of re-scan issued on .....